

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234912

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C09D 5/00
C09D 5/20
// C08G 18/34

(21)Application number : 05-043298

(71)Applicant : YUHO CHEM KK

(22)Date of filing : 08.02.1993

(72)Inventor : GOMI TADASHI
WATANABE HIDEO

(54) WATER-BASE POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a water-base polyurethane resin compsn. which is free from the problem with ammonia or amine odor at its coating step and provides a floor polish prevented from redissolution.

CONSTITUTION: The compsn. is a water dispersion of a polyurethane resin having polyvalent-metal carboxylate groups, has a total content of carboxyl group of 20-200 in terms of acid value and a content of the polyvalent-metal carboxylate group of 0.5-80mol% of the total content of carboxyl group, and is produced by reacting a polyol compd. having, carboxyl groups with a polyvalent metal compd. before, during or after the reaction of the polyol with an isocyanate compd. to produce a prepolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2607025

[Date of registration] 13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-234912

(43) 公開日 平成6年(1994)8月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	NGH	8620-4 J		
C 0 9 D 5/00				
5/20	P Q T	7211-4 J		
// C 0 8 G 18/34	NDU	8620-4 J		

審査請求 有 請求項の数13 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-43298

(22) 出願日 平成5年(1993)2月8日

(71) 出願人 000115027

ユーホーケミカル株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目30番17号

(72) 発明者 五味 正

東京都福生市熊川1691-14

(72) 発明者 渡邊 英男

東京都中野区南台2-30-14

(74) 代理人 弁理士 塩澤 寿夫

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塗布時のアンモニア臭、アミン臭の問題を解決し、さらに再溶解を防止できるフローポリッシュを提供するための水性ポリウレタン樹脂組成物及びその製造方法の提供。

【構成】 多価金属のカルボン酸塩基を有するポリウレタン樹脂の水中分散物である水性ポリウレタン樹脂組成物。この組成物は、例えば、水性ポリウレタン樹脂中の全カルボン酸基量が、酸価で表して20~200であり、全カルボン酸基の0.5~80モル%が多価金属のカルボン酸塩基である。この組成物は、カルボン酸基を有するポリオール化合物を用い、イソシアネート化合物とのプレポリマー調製前、調製中又は調製後に、上記ポリオール化合物のカルボン酸基を多価金属化合物と反応させて、多価金属塩とすることにより製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多価金属のカルボン酸塩基を有するポリウレタン樹脂の水中分散物である水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 水性ポリウレタン樹脂中の全カルボン酸基量が、酸価で表して20～200であり、全カルボン酸基の0.5～80モル%が多価金属のカルボン酸塩基である請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物を含有する剥離可能な被覆材組成物。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物を含有するフロアーポリッシュ。

【請求項5】 水性アクリル樹脂をさらに含有する請求項4記載のフロアーポリッシュ。

【請求項6】 カルボン酸基を有するポリオール化合物、多価金属のカルボン酸塩基を有するポリオール化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物及び触媒を加熱混合してプレポリマーを得る工程、得られたプレポリマーと1価の塩基化合物とを混合し、プレポリマー中のカルボン酸基を1価の塩にする工程、得られたプレポリマーを水に添加して乳化する工程、及び得られた乳化物中のプレポリマーの鎖長を延長する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 カルボン酸基を有するポリオール化合物、多価金属化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物、及び触媒を加熱混合して、一部のポリオール化合物中のカルボン酸基が多価金属のカルボン酸塩基になったプレポリマーを得る工程、得られたプレポリマーと1価の塩基化合物とを混合して、プレポリマー中のカルボン酸基を1価の塩にする工程、得られたプレポリマーを水に添加して乳化する工程、及び得られた乳化物中のプレポリマーの鎖長を延長する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 カルボン酸基を有するポリオール化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物、及び触媒を加熱混合してプレポリマーを得る工程、得られたプレポリマーと多価金属化合物とを混合して、プレポリマー中の一部のカルボン酸基を多価金属のカルボン酸塩基にする工程、得られたプレポリマーに1価の塩基化合物を添加して、プレポリマー中のカルボン酸基を1価の塩にする工程、得られたプレポリマーを水に添加して乳化する工程、及び得られた乳化物中のプレポリマーの鎖長を延長する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】 多価金属が亜鉛、カルシウム又はアルミニウムである請求項6～8のいずれか1項に記載の製造

方法。

【請求項10】 多価金属化合物が酸化亜鉛である請求項6～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】 請求項6～10のいずれか1項に記載の製造方法により製造された水性ポリウレタン樹脂組成物を含有する剥離可能な被覆材組成物。

【請求項12】 請求項6～10のいずれか1項に記載の製造方法により製造された水性ポリウレタン樹脂組成物を含有するフロアーポリッシュ。

【請求項13】 水性アクリル樹脂をさらに含有する請求項12記載のフロアーポリッシュ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水性ポリウレタン樹脂組成物及びこの水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、亜鉛等の多価金属による架橋を含む水性ポリウレタン樹脂組成物及びその製造方法に関する。さらに本発明は、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物を含有する剥離可能な被覆材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】被覆材組成物、特にフロアーポリッシュと呼ばれる床用被覆材組成物は、耐久性等を向上させる目的で、従来主流に用いられていたアクリル系樹脂に加えて又は代えて、耐摩耗性に優れた水性ウレタン系樹脂を使用するようになってきた。また、フロアーポリッシュは、経時的に汚染されるので、定期的に剥離して塗布し直す必要がある。通常、フロアーポリッシュの剥離には、アンモニア又はアミン等を含むアルカリ性洗剤が用いられている。

【0003】そこで、アンモニア又はアミンを含むアルカリ性洗剤での剥離を可能とするために、ポリウレタン樹脂として、カルボン酸基を有するモノマー成分を合成させた樹脂が用いられる。カルボン酸基を有するモノマー成分を合成させたポリウレタン樹脂は、カルボン酸基の一部又は全部を2価以上の金属によって架橋することにより、強固な皮膜を形成し、一方、アンモニア又はアミンを含むアルカリ性洗剤で洗浄すると、2価以上の金属がアンモニア又はアミンではずされ、さらに過剰量のアルカリで中和されて、ポリウレタン樹脂のカルボン酸基はアルカリ塩となり、可溶化する。その結果、剥離が可能となる。

【0004】上記架橋を形成するための2価以上の多価金属は、通常アミンやアンモニア錯体としてポリウレタン樹脂等とともにフロアーポリッシュに含有される。アミン錯体等となっている金属は、そのままでは、ポリウレタン樹脂のカルボン酸基とは反応しない。これは、ポリウレタン樹脂の乳化のために中和されてポリウレタン樹脂のカルボン酸基はアミン塩等になっているからである。このフロアーポリッシュを被塗布物に塗布し、乾燥

すると錯体を形成している配位子であるアミンやアンモニアが揮発して、フリーになった多価金属がポリウレタン樹脂のカルボン酸基と反応して架橋を形成する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような多価金属錯体を含み、塗布時に金属架橋を形成するフロアーポリッシュは、強靱な皮膜を形成できる。しかし、塗布時に錯体がこわれること及びpH調整剤としてアミン等が含まれていることから多量のアンモニア又はアミンが揮発するためにアンモニア臭、アミン臭が著しく、塗布作業

の環境を悪化させるという問題があった。
【0006】これとは別に、フロアーポリッシュは、フロアーポリッシュ中のポリウレタン樹脂の乳化を維持するために、過剰量のアンモニア又はアミンを含んでいる。通常pHは8~10である。一方、フロアーポリッシュは、強い皮膜とするために複数回、重ねて被覆することが行われる。ところが、塗布乾燥した皮膜の上に再度フロアーポリッシュを塗布すると、フロアーポリッシュ中に含まれる過剰量のアンモニア又はアミンによって、前に塗布した皮膜中で塩（架橋）を形成していた金属が中和されて架橋が壊れ、そのため、皮膜が溶解してしまうという、再溶解という問題もあった。

【0007】そこで本発明の目的は、塗布時のアンモニア臭、アミン臭の問題を解決し、さらに再溶解を防止できるフロアーポリッシュを提供するための水性ポリウレタン樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。さらに本発明は、新規な水性ポリウレタン樹脂を含む、フロアーポリッシュ等の被覆材組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、多価金属のカルボン酸塩基を有するポリウレタン樹脂の水中分散物である水性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0009】さらに本発明は、上記本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物を含有する剥離可能な被覆材組成物、及びフロアーポリッシュに関する。

【0010】また、本発明は、上記本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法に関する。

【0011】本発明は、従来塗布時に形成されていた水性ポリウレタン樹脂中の金属架橋を予め一部行うことにより、金属錯体の使用量を低減し、かつ水性ポリウレタン樹脂を含む被覆材組成物中のアンモニア、アミン含有量を低減することにより、臭気及び再溶解の問題を解決したものである。即ち、従来は、全量がアミン塩であった水性ポリウレタン樹脂中のカルボン酸基を一部カルボン酸亜鉛等の多価金属塩基としたことが本発明の水性ポリウレタン樹脂の特徴である。

【0012】以下に本発明の多価金属のカルボン酸塩基及びカルボン酸アミン基を有するポリウレタン樹脂の水中分散物である水性ポリウレタン樹脂組成物についてま

ず説明する。

【0013】水性ポリウレタン樹脂中の全カルボン酸基量は、好ましくは、酸価で表して20~200であり、全カルボン酸基の0.5~80モル%が多価金属のカルボン酸塩基である。残りのカルボン酸基は1価の塩基化合物との塩又は遊離のカルボン酸基である。但し、ポリウレタン樹脂の乳化という観点からは、遊離のカルボン酸基の量は、1価の塩基化合物との塩の量にもよるが、全カルボン酸基の50モル%以下とすることが適当である。尚、本発明において、1価の塩基化合物とは、アンモニア、カルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等）の水酸化物、3級アミン等を例示できる。また、ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、10,000~2,000,000、好ましくは20,000~200,000である。

【0014】次に、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法について説明する。以下に、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法の3つの代表例を示す。但し、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、以下の方法以外の方法によっても製造することはでき、これらは、いずれも単なる例示である。

【0015】本発明の第1の製造方法は、カルボン酸基を有するポリオール化合物、多価金属のカルボン酸塩基を有するポリオール化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物及び触媒を加熱混合してプレポリマーを得る工程、得られたプレポリマーと1価の塩基化合物とを混合し、プレポリマー中のカルボン酸基を1価の塩にする工程、得られたプレポリマーを水に添加して乳化する工程、及び得られた乳化物中のプレポリマーの鎖長を延長する工程を含むことを特徴とする本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法である。

【0016】本発明の第2の製造方法は、カルボン酸基を有するポリオール化合物、多価金属化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物、及び触媒を加熱混合して、一部のポリオール化合物中のカルボン酸基が多価金属のカルボン酸塩基になったプレポリマーを得る工程、得られたプレポリマーと1価の塩基化合物とを混合して、プレポリマー中のカルボン酸基を1価の塩にする工程、得られたプレポリマーを水に添加して乳化する工程、及び得られた乳化物中のプレポリマーの鎖長を延長する工程を含むことを特徴とする本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法である。

【0017】本発明の第3の製造方法は、カルボン酸基を有するポリオール化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物、及び触媒を加熱混合してプレポリマーを得る工程、得られたプレポリマーと多価金属化合物とを混合して、プレポリマー中の一部のカルボン酸基を多価金属のカルボン酸塩基にする工程、得られたプレポリマーに1価の塩基化合物を添加して、プレポリマー中のカルボン酸基を1価の塩にする工程、得られたプレポリ

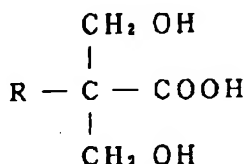
マーを水に添加して乳化する工程、及び得られた乳化物中のプレポリマーの鎖長を延長する工程を含むことを特徴とする本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法である。

【0018】原料

本発明において「カルボン酸基を有するポリオール化合物」とは、少なくとも1つのカルボン酸基を有するポリオール化合物をいう。このカルボン酸基の一部又は全部は後に、多価金属塩及び1価の塩に変換される。また、ポリオール化合物であるので、プレポリマー製造の際にイソシアネート化合物と共重合してプレポリマー中に取り込まれる。即ち、「カルボン酸基を有するポリオール化合物」は、カルボキシ基含有イソシアネート反応性化合物であり、具体的には、カルボキシ基含有ジオール及びトリオールを挙げることができる。さらに、カルボキシ基含有ジオールとしては、下記化1で示されるジヒドロキシアルカン酸を例示できる。

【0019】

【化1】



【0020】(式中、Rは水素原子又は炭素数1～のアルキル基を示す。)

さらに、ジヒドロキシアルカン酸としては2, 2-ジメチロールプロピオン酸を例示することができる。所望ならばカルボキシ含有ジオール又はトリオールは、ジカルボン酸と反応させてからプレポリマー中に配合することによって、ポリエステル中にも導入できる。

【0021】本発明において「多価金属のカルボン酸塩基を有するポリオール化合物」とは、上記「カルボン酸基を有するポリオール化合物」のカルボン酸基を多価金属塩にしたものである。「多価金属のカルボン酸塩基を有するポリオール化合物」は、「カルボン酸基を有するポリオール化合物」を多価金属化合物と反応させて製造される。反応条件は、多価金属化合物の種類等により変化するが、多価金属化合物が亜鉛化合物の場合、例えば、50～100℃で5分間～2時間程度加熱することにより行うことができる。

【0022】本発明の第1の製造方法においては、予め、「カルボン酸基を有するポリオール化合物」に当量以下の亜鉛化合物等の多価金属化合物を添加反応させて、「カルボン酸基を有するポリオール化合物」の一部を「多価金属のカルボン酸塩基を有するポリオール化合物」にした混合物を用いることもできる。

【0023】本発明において「多価金属化合物」は、上記ポリオール化合物中のカルボン酸基及び後述のプレ

ポリマー中のカルボン酸基と反応して多価金属のカルボン酸塩基を形成する化合物である。ここで、多価金属とは、2価以上、例えば2～4価の金属である。多価金属としては、例えば亜鉛、カルシウム、アルミニウム、ジルコニウム、バリウム、カドミウム、銅、マグネシウム、ニッケル等を例示できる。特に、亜鉛、カルシウム又はアルミニウムであることが好ましい。さらに、多価金属化合物としては、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、塩化物、有機酸塩、例えば酢酸、グルタミン酸、蟻酸、グルコール酸、安息香酸、グリコン酸、蔞酸、蔞酸、乳酸、グリシン、錯体(アニン)等を例示できる。具体的には、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム等を例示できる。

【0024】本発明においてイソシアネート化合物、ポリオール化合物及び触媒には、特に制限はない。通常、ポリウレタンの製造に使用されるものをそのまま使用することができる。イソシアネート化合物としては、脂肪族、脂環族、芳香脂肪族又は芳香族イソシアネート化合物が挙げられる。具体例としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシル-1, 4-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、H₁₂XDI、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等。また、これらの混合物も使用でき、ポリイソシアネート変性体及び誘導体すなわち、アロファネート、ウレア、ピウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン又はイソシアヌレート残基の導入により、改質されたポリイソシアネートも使用できる。

【0025】ポリオール化合物としては、例えばポリエステル、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリオレフィン又はポリシロキサンを挙げることができ、以下に具体例を示す。

(ポリエスチル系) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、フランジメタノール、シクロヘキサジメタノール、グリセロールトリメチロ

ールプロパン又は、ペンタエリスリトールの如き、多価アルコール又はこれらの混合物とポリカルボン酸、特にジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体、例えばコハク酸、グルタノール酸及びアジピン酸又はそれらのジメチルエステル、無水フタル酸又はジメチルテレフタレートとのヒドロキシル末端担持反応生成物がある。ポリオールと共にラクトン例えばカプロラクトンの重合によって、得られたジオールも使用できる。

【0026】(ポリカーボネートポリオール) 1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール又はテトラエチレングリコールの如きジオールをジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートと反応させるか、又はホスゲンと反応させることにより得られた生成物。

(ポリエーテル系) 環式オキシド例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はテトラヒドロフランの重合により、又は1種それ以上のかかるオキシドを他官能性開始剤、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール又はビスフェノールAに添加することにより得られた生成物。その他特徴的なものにポリオキシプロピレンジオール及びトリオールの如き適当な開始剤にエチレンオキシドとプロピレンオキシドを、同時に又は連続的に添加することによって得られるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン) ジオール又はトリオール並びにテトラヒドロフランの重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられる。又、ポリマーポリオール、PHDポリエーテルポリオール、ウレタン変性ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルコーポリマーポリオール、エポキシ樹脂変性ポリオールがある。

【0027】(ポリチオエーテルポリオール) チオジグリコールを単独で縮合させるか又は他のグリコールをジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と一緒に縮合させるか、いずれかで縮合させることによって得られる生成物が挙げられる。

(ポリアセタールポリオール) グリコール例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はヘキサンジオールとホルムアルデヒドを反応させることによって製造されるものが挙げられる。適当なポリアセタールポリオールは、環状アセタールを重合させることによって製造し得る。

(ポリオレフィンポリオール) 水酸基末端のあるブタジエンホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。

【0028】触媒としては、アミン類及び有機金属触媒を挙げることができる。アミン類としては、例えばモノアミン類：トリエチルアミン(TEA)、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン(DMEDA)；ジアミン

類：N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン1, 3-ジアミン(TMPDA)、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン(TMMDA)；トリアミン類：N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン(PMDPTA)、テトラメチルグアニジン(TM G)；環状アミン類：トリエチレンジアミン(TEDA)、N, N'-ジメチルピペラジン(DMP)、N-メチル, N'-(2ジメチルアミノ)-エチルピペラジン(TMNAEP)、N-メチルモルホリン(NMMO)、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン(DMAEMO)、1, 2-ジメチルイミダゾール(DMIZ)；アルコールアミン類：ジメチルアミノエタノール(DMEA)、ジメチルアミノエトキシエタノール(DMAEE)、N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン(TMAEEA)、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-ピペラジン(MHEP)、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン(HEMO)；エーテルアミン類：ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル(BDMEE)、エチレングリコールビス(3-ジメチル)-アミノプロピルエーテルを例示できる。また、有機金属触媒としては、例えばスタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンマーカプチド、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジブチルチンジマレート、ジブチルチンチオカルボキシレート、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸鉛等を挙げることができる。

【0029】プレポリマーの製造

プレポリマーの製造は、プレポリマーの原料を所定の組成になるように混合し、加熱することにより行うことができる。但し、原料の組成は、後の鎖長の延長のためにイソシアネート基がプレポリマー分子の末端となるように調整する。加熱の温度条件及び時間は、プレポリマーの原料、所望の分子量及び重合の規模等により適宜決定できる。通常は、例えば、加熱温度は約50~150℃の範囲、反応時間は10分間~10時間の範囲からそれぞれ選ぶことができる。尚、プレポリマーの分子量には特に制限はないが、例えば約1,000~10,000、好ましくは2,500~5,000とすることができる。

【0030】尚、本発明の第2の製造方法においては、プレポリマーの原料中に多価金属化合物を共存させて、プレポリマーの製造と同時に「カルボン酸基を有するポリオール化合物」を多価金属塩にする反応も行う。この場合、カルボン酸基は、共重合前に多価金属のカルボン酸塩基になっても、共重合後に多価金属のカルボン酸塩基になっても良い。また、本発明の第3の製造方法にお

いては、得られたプレポリマーを多価金属化合物と混合して、プレポリマー中のカルボン酸基の一部を多価金属のカルボン酸塩基に変換する。この反応の条件は、プレポリマー及び多価金属化合物の種類等により変化するが、例えば50～150℃で10分間～5時間程度加熱することにより行うことができる。

【0031】尚、反応時に非反応性溶剤を用いることが好ましく、そのような溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアルデヒド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドンエテルアセテート、エチレン及びプロピレングリコールジアセテート、エチレン及びプロピレングリコールモノアセテートのアルキルエーテル、トルエン、キシレン及びt-ブタノール及びジアセトンアルコールの如き立行障害アルコールがある。好ましい溶剤は水に混和性の溶剤、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びグリコールアセテートのジアルチルエーテル又は、N-メチルピロリドンとメチルエチルケトンの混合物を挙げることができる。

【0032】プレポリマーと1価の塩基化合物との反応
プレポリマー中のカルボン酸基の一部は、多価金属塩になっており、残りのカルボン酸基は1価の塩に中和される。即ち、プレポリマーは1価の塩基化合物と混合されて中和される。1価の塩基化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン及びN-メチルモルホリン等の3級アミン、水酸化ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属水酸化物又は水酸化アンモニウムであることが適当である。この反応は、室温で10分間～5時間程度反応混合物を攪拌することにより行うことができる。

【0033】プレポリマーの乳化

カルボン酸基の一部が多価金属塩であり、残りが1価の塩であるプレポリマーは、次で水に添加して乳化される。プレポリマーの水への添加は、強攪拌した水にプレポリマーを滴下することにより行うことが適当である。プレポリマーに対する水の量は、得られる水性ポリウレタン樹脂の濃度により適宜選ばれる。また、所望により、プレポリマーの乳化には、界面活性剤を使用することもできる。

【0034】プレポリマーの鎖長を延長

得られたプレポリマーを水中に乳化すると末端のイソシアネート基と水とが反応して、鎖長を延長する。又、必要により2級アミン化合物等の連鎖延長剤を添加して、プレポリマーの末端イソシアネート基と2級アミン化合物等とを反応させて、ウレタ結合によりプレポリマーの鎖長を延長する。プレポリマーに対する2級アミン化合物等の量及び反応条件は、得られるポリウレタン樹脂の分子量により適宜決定される。

【0035】延長剤としては、水溶性水素含有連鎖延長剤があり、例えばポリオール、アミノアルコール、アン

モニア、第1級ないし第2級脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン、芳香脂肪族アミン又は複素環式アミン特にジアミン、ヒドラジン又は置換ヒドラジンである。水溶性連鎖延長剤が好ましく、水それ自体が有効であり得る。具体例としては、エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)、3,3'-ジクロル-4,4'-ビフェニルジアミン、2,6-ジアミノピリジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、メンタレンジアミン、m-キシレンジアミン及びイソホロンジアミンがある。ヒドラジン、アセトンアジンの如きアジン、置換ヒドラジン、例えばジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサンメチレン-ビスヒドラジン、カルボジヒドラジンジカルボン酸及びスルホン酸のヒドラジン、例えばアジピン酸モノ又はジ-ヒドラジド、シュウ酸ヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、1,3-フェニレンジスルホン酸ジヒドラジド、ω-アミノカブロン酸ジヒドラジド、ラク톤をヒドラジンと反応させることにより形成されたヒドラジド、例えば、γ-ヒドロキシ酪酸、ヒドラジド、ビス-セミカルバジド、前述したグリコールのいずれか如きのグリコールのビスヒドラジド炭酸エステル of 如き物質を使用できる。

【0036】このようにして得られる本発明の水性ポリウレタン樹脂は、多価金属のカルボン酸塩基及びカルボン酸アミン基を有するものである。ポリウレタン樹脂中の多価金属のカルボン酸塩基及びカルボン酸アミン基の量は、被覆材組成物及びフロアーポリッシュとした場合の所望の物性、特に皮膜の物理的強度及び剥離性を考慮して適宜決定される。剥離性を考慮すると、ポリウレタン樹脂の酸価は20～200の範囲であることが好ましい。また、多価金属のカルボン酸塩基の比率は、耐久性や再溶解性を考慮すると、高ければそれだけ好ましいが、多価金属のカルボン酸塩基の比率が高くなりすぎると、乳化が不良となることがある。そこで、全カルボン酸基中、多価金属のカルボン酸塩基は、0.5～80モル%とすることが好ましい。

【0037】また、ポリウレタン樹脂の分子量は、被覆材組成物及びフロアーポリッシュとした場合の所望の物性を考慮して適宜決定され、例えば重量平均分子量は、10,000～2,000,000、好ましくは20,000～200,000の範囲とすることが適当である。

【0038】本発明は、さらに、本発明の多価金属のカルボン酸塩基とカルボン酸アミン基とを有する水性ポリウレタン樹脂組成物を含有する被覆材組成物及びフロア

ーポリッシュに関する。本発明において被覆材組成物とは、床、壁（内壁、外壁）、天井、屋根、車両、道路、標識、防錆等の一次保護剤塗料及びマニキュア等に用いる被覆材である。被覆材組成物には、水性ポリウレタン樹脂以外に、通常被覆材組成物に含まれる成分を適宜添加することができる。そのような成分としては、例えばレベリング剤、可塑剤、顔料、染料等を挙げることができる。

【0039】フローアポリッシュには、水性ポリウレタン樹脂以外に、通常フローアポリッシュに含まれる、レベリング剤、可塑剤、ワックス、安定剤、膜形成剤等を含めることができる。さらに、水性ポリウレタン樹脂以外に、フローアポリッシュに用いられるアクリル系樹脂等の樹脂も含むことができる。

【0040】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに説明する。

実施例1～4

ジメチロールプロピオン酸21.54g、酸化亜鉛0.33g及びN-メチル-2ピロリドン154.55gを還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた反応器中で混合し、80℃で2時間反応を行い、ジメチロールプロピオン酸亜鉛を得た。このジメチロールプロピオン酸亜鉛溶液を減圧し水分を除去した。得られたジメチロールプロピオン酸亜鉛溶液に3-メチル-1,5-ペンタンジオール74.36g、イソホロンジイソシアネート197.00g及びジブチルチンジラウレート0.06gを入れ、80～95℃を保ちながら、2時間ウレタン反応を行いプレポリマーを製造した。ついで、得られたプレポリマーにトリエチルアミン15.41gを加え中和した後、別の攪拌機付き乳化装置に蒸留水592.64gを入れ、この中に、中和したプレポリマーを徐々に水中に乳化した。完全に乳化したことが確認されてから、エチレンジアミン7.21gを加え、高分子化反応を行い、水性ウレタン系エマルジョン（実施例1）を得た。同様な操作で、表1に示す実施例2～4の水性ウレタン系エマルジョンを得た。

【0041】実施例5、6

ジメチロールプロピオン酸43.07g、酸化亜鉛6.54g及び水150.00gを還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた反応器に混合し、60℃で1時間反応を行い、ジメチロールプロピオン酸亜鉛を得た。このジメチロールプロピオン酸亜鉛溶液を乾燥させ水分を除去した。得られたジメチロールプロピオン酸亜鉛にN-メチル-2ピロリドン154.55gを加える。この溶液に1,6-ヘキサンジオール47.65g、ジシクロヘキ

シルメタンジイソシアネート205.54及びジブチルチンジラウレート0.06gを入れ、80～95℃を保ちながら、2時間ウレタン反応を行いプレポリマーを製造した。ついで、得られたプレポリマーにN-メチルモルフォリン16.23gを加え中和した後、別の攪拌機付き乳化装置に蒸留水522.62gを入れ、この中に、中和したプレポリマーを徐々に添加し水中に乳化した。完全に乳化したことが確認されてから、エチレンジアミン3.74gを加え、高分子化反応を行い、実施例5の水性ウレタン系エマルジョンを得た。同様な操作で、表2に示す実施例6の水性ウレタン系エマルジョンを得た。

【0042】実施例7、8

ジメチロールプロピオン酸107.68g、酸化亜鉛3.27g、ジエチレンフリコールエチルエーテル154.55g、1,3-プロパンジオール5.45g、トリレンジイソシアネート180.71g及びスタナスオクトエート0.06g混合し、80～95℃を保ちながら、2時間ウレタン反応を行いプレポリマーを製造した。ついで、得られたプレポリマーにトリエチルアミン73.05gを加え中和した後、別の攪拌機付き乳化装置に蒸留水469.07gを入れ、この中に、中和したプレポリマーを徐々に添加し水中に乳化した。完全に乳化したことが確認されてから、エチレンジアミン7.21gを加え、高分子化反応を行い、実施例7の水性ウレタン系エマルジョンを得た。同様な操作で、表2に示す実施例8の水性ウレタン系エマルジョンを得た。

【0043】実施例9、10

ジメチロールプロピオン酸50.25g、ジエチレングリコールジエチルエーテル200.00g、3-メチル-1,5-ペンタンジオール38.55g、ジフェニルメタンジイソシアネート211.32g及びジブチルチンジラウレート0.06gを混合し、80～95℃を保ちながら、4時間ウレタン反応を行いプレポリマーを製造した。この該プレポリマー中に酸化亜鉛5.10gを加え反応させた後、N-メチルモルフォリン22.73gで中和した。別の攪拌機付き乳化装置に蒸留水471.11gを入れ、この中に、中和したプレポリマーを徐々に添加し水中に乳化した。完全に乳化したことが確認されてから、エチレンジアミン1.83gを加え、高分子化反応を行い、実施例9の水性ウレタン系エマルジョンを得た。同様な操作で、表2に示す実施例10の水性ウレタン系エマルジョンを得た。

【0044】

【表1】

樹脂濃度		30	30	30	30	30
実施例 No		1	2	3	4	5
注 1	ジクロロプロピオン酸	21.54	35.89	86.14		43.07
	グリセリン酸					
	ヒドキシ安息香酸				49.50	
多価金属	酸化亜鉛	0.33	3.27	5.23		6.54
	水酸化カルシウム					
	水酸化アルミニウム				1.67	
溶剤	N-メチル-2ピロリドン	154.55	200.00			154.55
	ジエチレングリコールジエチルエーテル			154.55		
	トルエン				154.55	
蒸溜水						150.00
ポリオール	3-メチル-1,5-ペンタンジオール	74.36	57.35			
	1,6-ヘキサンジオール					47.65
	1,3-プロパンジオール			19.40		
	ネオペンチレングリコール-アジバート				84.70	
イソシアネート	トリレンジイソシアネート			188.99		
	イソホロンジイソシアネート	197.00				
	ジフェニルメタンジイソシアネート		205.96			
	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート				180.81	205.54
触媒	ジブチルチンジクロレート	0.06	0.06		0.06	0.06
	スタナスオクトエート			0.06		
中和剤	トリエチルアミン	15.41		51.96	25.97	
	N-メチルモルフォリン		18.94			16.23
鎖延長剤	エチレンジアミン	7.21	1.88	7.21		3.74
	トリエチレントリアミン					
	フェニレンジアミン				6.66	
蒸溜水		592.64	477.73	488.22	517.75	522.62
合計		1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
酸価(KOH-mg/g)		30	50	120	60	60
架橋率(%)		5	80	20	20	50
樹脂分(%)		30	30	30	30	30

【0045】

【表2】

樹脂濃度		30	30	30	30	30
実施例 No		6	7	8	9	10
注 1	ジメチロールプロピオン酸	64.61	107.68	21.54	50.25	
	グリセリン酸					34.07
	ヒドロキシ安息香酸					
多価金属	酸化亜鉛	3.92	3.27	0.65	5.10	
	水酸化カルシウム					2.38
	水酸化アルミニウム					
溶剤	N-メチル-2ピロリドン			154.55		154.55
	ジエチレングリコールジエチルエーテル	154.55	154.55		200.00	
	トルエン					
蒸溜水		200.00				
ポリオール	3-メチル-1,5-ペンタンジオール			61.74	38.55	
	1,6-ヘキサンジオール	22.10				
	1,3-プロパンジオール		5.45			
	ネオペンチレングリコール-アジベート					49.48
イソシアネート	トリレンジイソシアネート		180.71			
	イソホロンジイソシアネート					
	ジフェニルメタンジイソシアネート			199.96	211.32	
	ジクロロヘキシルメタンジイソシアネート	206.08				201.14
触媒	ジブチルジラウレート			0.06	0.06	
	ステアロイルオクトエート	0.06	0.06			0.06
中和剤	トリエチルアミン	38.96	73.05			25.97
	N-メチルモルフォリン			14.61	22.73	
鎖延長剤	エチレンジアミン	7.21	7.21		1.83	16.98
	トリエチレンジアミン			16.97		
	フェニレンジアミン					
蒸溜水		502.51	469.07	530.13	471.11	517.04
合計		1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
酸価(KOH-mg/g)		90	150	30	70	60
架橋率(%)		20	10	10	40	20
樹脂分(%)		30	30	30	30	30

【0046】比較例1、2

ジメチロールプロピオン酸86.14g、ジエチレングリコールジエチルエーテル154.55g、1,3-プロパンジオール22.62g、トリレンジイソシアネート184.03g及びステアロイルオクトエート0.06gを混合し、80～95℃を保ちながら、4時間ウレタン

マーをトリエチルアミン64.93gで中和した。別の攪拌機付き乳化装置に蒸留水480.46gを入れ、この中に、中和したプレポリマーを徐々に添加し水中に乳化した。完全に乳化したことが確認されてから、エチレンジアミン7.21gを加え、高分子化反応を行い、比較例1の水性ウレタン系エマルジョンを得た。同様な操作で、表3に示す比較例2の水性ウレタン系エマルジ

ンを得た。

【0047】

【表3】

樹脂濃度		30	30
比較例 No		1	2
注 1	ジメチルアジピン酸	86.14	14.36
	グリセリン酸		
	ヒメキシ安息香酸		
多価金属	酸化亜鉛		
	水酸化カルシウム		
	水酸化アルミニウム		
溶剤	N-メチル-2ピロリドン		154.55
	ジエチレングリコールジエチルエーテル	154.55	
	トルエン		
蒸溜水			
ポリオール	3-メチル-1,5-ペンタンジオール		68.48
	1,6-ヘキサンジオール		
	1,3-プロパンジオール	22.62	
	ネオペンチレングリコール-アジペート		
イソシアネート	トリレンジイソシアネート	184.03	
	イソロンジイソシアネート		
	ジフェニルメタンジイソシアネート		200.19
	ジクロロヘキシルメタンジイソシアネート		
触媒	ジブチルチングラウレート		0.06
	スタナスオクトエート	0.06	
中和剤	トリエチルアミン	64.93	
	N-メチルモルフォリン		10.82
鎖延長剤	エチレンジアミン	7.21	
	トリエチレントラアミン		16.97
	フェニレンジアミン		
蒸溜水		480.46	534.57
合計		1000.0	1000.0
酸価(KOH-mg/g)		120	20
架橋率(%)		0	0
樹脂分(%)		30	30

【0048】

評価例(実施例11~20、比較例3、4)

実施例1~10で得られた水性ウレタン系エマルジョン又は比較例1、2の水性ウレタン系エマルジョンを表4~6に示す組成になるように室温で混合して実施例11~20及び比較例3、4の被覆材組成物を得た。得られた各被覆材組成物について塗布時の臭気、再塗布性(再溶解性)、耐摩耗性等の性能について評価した。結果を表7に示す。

10 【0049】

【表4】

20

30

40

配合例

	実 施 例				
	11	12	13	14	15
実施例 1	53.33				
実施例 2		40.00			
実施例 3			26.67		
実施例 4				66.67	
実施例 5					60.00
実施例 6					
実施例 7					
実施例 8			26.67		
実施例 9					
実施例 10					
比較例 1					
比較例 2					
アクリル系エマルジョン (注:1)					
炭酸亜鉛アンモニア (Zn:8.0337%)			0.87		
アルカリリユアルシ液 (注:2)	5.88		5.88		
ポリエリレンワックスエマルジョン (注:3)	12.00	32.00	12.00		8.00
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	2.00	1.00	2.00	2.50	2.00
トリブチルホスフェート	1.33	1.33	1.00	2.00	1.66
ジブチルマレート				0.50	0.25
炭化弗素系界面活性剤 (注:4)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
水	25.40	25.61	24.85	28.27	28.03

【0050】

【表5】

配合例

	実 施 例				
	16	17	18	19	20
実施例 1		20.00			
実施例 2					
実施例 3					
実施例 4					
実施例 5					
実施例 6	33.33				
実施例 7		13.33			
実施例 8					
実施例 9			40.00		
実施例 10				66.67	30.00
比較例 1	33.33		13.33		
比較例 2					
アクリル系エマルジョン (注:1)		20.00			20.00
炭酸亜鉛アゾニ7 (Zn:8.0337%)	1.52	0.43			
アルカリリユフルソソ液 (注:2)					11.76
ポリエレンワックスエマルジョン (注:3)		16.00	16.00		12.00
ジエレングリコルモノエチルエーテル	3.00	5.00	1.50	3.00	2.00
トリブキシエチルフォスフェート	1.00	1.33	1.00	2.00	1.67
ジブチルケレート	2.00			0.50	
炭化弗素系界面活性剤 (注:4)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
水	25.76	23.85	28.11	27.77	22.51

【0051】

【表6】

配合例

	比較例	
	3	4
実施例 1		
実施例 2		
実施例 3		
実施例 4		
実施例 5		
実施例 6		
実施例 7		
実施例 8		
実施例 9		
実施例 10		
比較例 1	66.67	
比較例 2		53.33
アクリル系エマルジョン (注:1)		
炭酸亜鉛7% (Zn:8.0337%)	5.23	
アクリルポリブレン液 (注:2)		5.88
ポリエチレンワックスエマルジョン (注:3)		12.00
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	3.50	5.00
トリブチルホスファート	2.00	1.33
ガリウムナトリウム	1.00	
炭化弗素系界面活性剤 (注:4)	0.06	0.06
水	21.54	22.40

【0052】 (注1) モノマー組成〔メタアクリル酸10%、メチルメタアクリレート30%、ブチルアクリレート30%、スチレン30%〕よりなり、ラウリル硫酸ナトリウム及びポリオキシエチレンラウリルエーテル(EO)、を用いる常用の乳化重合により得られる、酸価65.2、有効成分40%のポリアクリル-スチレン系樹脂エマルジョン

(注2) 米国アルコケミカル社製、商品名SMA262 40 5:酸価220、分子量1900のスチレン-マレイン酸共重合型のアルカリ可溶性樹脂(有効成分17%)

(注3) 米国アライドケミカル社製、商品名AC-629:酸価16、軟化点104℃、針入度5.5(ASTM D5)で非イオン界面活性剤を用いて乳化させた、酸化タイプポリエチレンワックスエマルジョン(有効成分25%)

(注4) 大日本インキ化学工業株式会社製、商品名メガファックF-812:パーフルオロアルキルカルボン酸塩(有効成分15%)

【0053】

【表7】

	実施例					
	11	12	13	14	15	16
光沢度(%) (注5)	80.5	95.3	76.5	85.1	79.4	72.7
耐フットマーク性(注6)	2	5	3	1	4	1
再塗布性(注7)	良	可	良	良	良	可
除去性(注8)	普通	優秀	優秀	良好	良好	優秀
被膜硬度(注9)	11.5	6.3	10.8	15.6	12.1	16.2
耐磨耗性(注10)	0.002	0.010	0.002	0.001	0.001	0.008
被膜の透明性(注11)	透明	透明	透明	透明	透明	透明
臭気(注12)	50	60	90	50	50	120

	実施例				比較例	
	17	18	19	20	3	4
光沢度(%) (注5)	89.6	85.4	78.8	73.6	46.1	83.1
耐フットマーク性(注6)	7	6	1	1	8	9
再塗布性(注7)	良	可	良	良	不可	良
除去性(注8)	優秀	優秀	良好	優秀	優秀	不良
被膜硬度(注9)	7.2	8.5	16.7	7.6	13.7	5.2
耐磨耗性(注10)	0.015	0.006	0.001	0.016	0.006	0.001
被膜の透明性(注11)	透明	透明	透明	透明	透明	透明
臭気(注12)	80	50	60	40	800	50

- ・実施例11、13、14、15、16、19及び比較例3、4は、ノンバッファブル型フロアーポリッシュに準じて性能評価を行った。
- ・実施例12、17、18は、セミバッファブル型フロアーポリッシュに準じて性能評価を行った。

【0054】(注5) JIS規格K3920-14に準拠する。(数値は3回塗布後の光沢度)

(注6) JIS規格K3920-15に準拠する。(数値は順位を示す)

(注7) ASTM規格D3153-87に準拠する。

(注8) JIS規格K3920-19(精密法)に準拠する。

(注9) 米国ロームアンドハース社フロアーポリッシュ評価規格被膜硬度測定方法に準拠する。(ヌープ硬度、単位はKHN)

(注10) JIS規格K3920-14に準拠した塗布方法で5回塗布した試験片を常温中に168時間乾燥放置後、テーバー試験器(磨耗論CS-17、荷重1000g)にて磨耗を測定し評価する(単位:g)

(注11) 内径85mmのフラットシャーレに各実施例

組成物2mlをとり、水平に保持して常温で48時間乾燥する。乾燥後の被膜の透明性を目視で評価する。

(注12) ステンレス製の内径500mm×高さ300mmの円筒形の締め切った容器の底面に直径400mmに切断したJIS規格K3920-15に準拠して使用したタイルに、各実施例組成物を1回塗り毎に3mlづつ3回塗布する。塗布後、直ちに光明理化学工業株式会社製・北川式ガス検知器(アンモニア用SB型50~900ppm)でアンモニア量を測定する(単位:ppm)

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、塗布時のアンモニア臭やアミン臭の問題を解決し、さらに再溶解を防止できる再塗布性に優れかつ得られた被膜は耐久性に優れたフロアーポリッシュ等の被覆材組成物を提供するための水性ポリウレタン樹脂を提供することができる。